

能量均分原理

[上页](#)

[下页](#)

[返回](#)

[结束](#)

§ 3.4 能量按自由度均分原理

§ 3.4.1 自由度

自由度 i ——决定物体空间位置所需要的独立坐标的数.

(1) 在直线上运动的质点, 自由度为1;

在平面上自由运动的质点, 自由度为2;

在自由空间中运动的质点, 自由度为3; 自由度1

(2) 自由刚体

平动自由度 t : 确定刚体上任意点 G 需3个自由度;

转动自由度 r : 确定过 G 点的一条直线 GP 需2个自由度, 确定绕此直线转动的角度需1个自由度

自由度2

自由度3

上页

下页

返回

结束

3. 气体分子

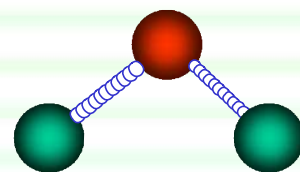
	平动 自由度 t	转动 自由度 r	振动 自由度 s
单原子分子 (质点)	3	0	0
双原子分子 刚性:	3	2	0
双原子分子 非刚性:	3	2	1
多原子分子 刚性: 刚体	3	3	0
多原子分子 非刚性	3	3	至多 $3n-6$



单原子分子



双原子分子



多原子分子

[上页](#)
[下页](#)
[返回](#)
[结束](#)

§ 3.4.2 能量按自由度均分定理

1. 每一个平动自由度的平均动能

理想气体分子平均平动动能为 $\overline{\varepsilon_k} = \frac{3}{2}kT$

$$\text{而 } \overline{\varepsilon_k} = \frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{1}{2}m(\overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2})$$

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2}$$

$$\text{故有 } \frac{1}{2}m\overline{v_x^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_y^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_z^2} = \frac{1}{2}kT$$

说明分子的平均平动动能均分于每一个自由度上，都等于 $kT/2$

2. 推论

在温度为 T 的平衡态下,粒子热运动能量平均分配在所有自由度上,相应每一个自由度的平均能量都是 $kT/2$.

——能量均分定理

原因:

- ①已经证明每个平动自由度平均动能 $kT/2$
- ②由于分子碰撞频繁,转换能量,达到平衡.平均地说,能量分配,没有任何自由度占优势.

注: 是统计规律,只适用于大量分子组成的系统.

上页

下页

返回

结束

3. 单个分子平均能量

气体分子平均总动能 $\bar{\varepsilon}_k = \frac{1}{2}(t+r+s)kT$

若考虑振动势能，由于一个周期内平均动能与平均势能相等，所以 s 个振动自由度上的平均势能也是 $skT/2$

即平均势能 $\bar{\varepsilon}_p = \frac{s}{2}kT$

单个分子平均能量

$$\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_k + \bar{\varepsilon}_p = \frac{1}{2}(t+r+2s)kT$$

§ 3.4.3 理想气体的内能

1. 内能

内能:物质所有分子因热运动而具有的各种形式的**动能**与各种形式的**势能**之和.

说明:

- ① 内能是宏观量, 统计量, 对单个分子没有“内能”概念;
- ② 内能不包括宏观运动的机械能.

[上页](#)[下页](#)[返回](#)[结束](#)

2. 理想气体的内能

理想气体不计分子间相互作用力,即不计分子间势能. 内能为

$$U = N\bar{\varepsilon} = N \cdot \frac{i}{2} kT \quad i = t + r + 2s$$

1mol理气

$$u = N_A \cdot \frac{i}{2} kT = \frac{i}{2} RT$$

质量为 M 的理气 $U = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} RT = \frac{i}{2} \nu RT$

对于一定量的理想气体,内能是温度的单值函数 $U=U(T)$,是状态量.

实际上当 $T=0$ 时, $U \neq 0$

在与室温相差不大的温度范围内与实验近似相符.

§ 3.4.4 理想气体的热容量

1. 热容概念

比热 c : 单位质量的物质温度升高 (或降低) 一度吸收 (或放出) 的热量。

$$c = \frac{1}{M} \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{1}{M} \frac{dQ}{dT}$$

热容(量) C' : 比热 \times 质量, 物质在某一过程中, 温度升高 (或降低) 一度吸收 (或放出) 的热量。

$$C' = Mc = \frac{dQ}{dT} \quad \text{热容是过程量}$$

摩尔热容 C : 1mol 物质的热容. $C = \mu c \quad C' = \nu C$

注:上述定义均是在无化学反映、无相变,不考虑表面张力,不存在外力场(重力场、电磁场等)的条件下,即系统状态只需用 p 、 V 、 T 中的任意两个就可描述和确定。

2. 定容摩尔热容 C_V

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V$$

$\because \Delta V = 0 \quad \therefore dQ = du$ u 是1mol气体的内能

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \frac{du}{dT}$$

理想气体 $u = \frac{i}{2}RT \Rightarrow C_V = \frac{i}{2}R$

[上页](#)[下页](#)[返回](#)[结束](#)

3. 实验值与理论值的比较 (P100表3-1,3-2)

实验测得的热容量则随温度变化.

根本原因:上述理论是建立在能量均分原理之上. 实际上原子、分子等微观粒子的运动遵从量子力学规律.

4. 量子理论结果

组成系统的微观粒子的能量都处于量子化状态, 对能量分别为 ε_i 和 ε_{i+1} 的两个状态, 存在特征温度 Θ , 使得

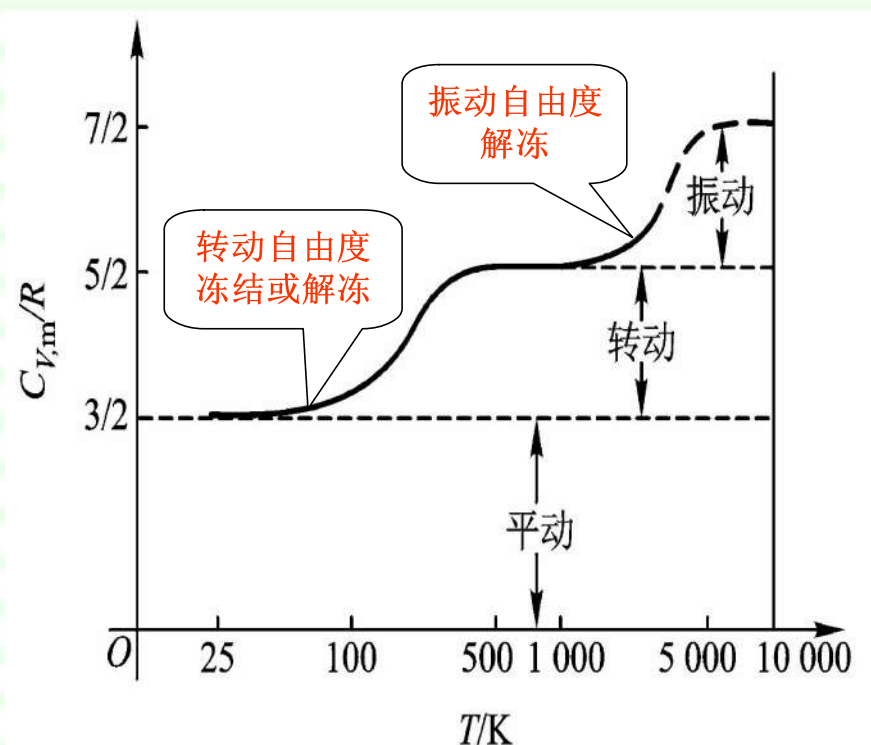
$$\varepsilon_{i+1} - \varepsilon_i = k\Theta$$

只有 $T \geq \Theta = \frac{1}{k}(\varepsilon_{i+1} - \varepsilon_i)$

才有能量为 ε_i 状态到 ε_{i+1} 的状态的激发, 显示出相应的自由度.

其解释是气体分子的自由度会发生冻结和解冻.并且不是所有分子同时冻结和同时解冻.

不同自由度其冻结的温度范围各不相同.

[上页](#)[下页](#)[返回](#)[结束](#)

§ 3.4.4 经典理论的缺陷

上述理论给出的理想气体的热容量与温度无关。实验测得的热容量则随温度变化。这是经典理论所不能解释的。

根本原因：上述理论是建立在能量均分原理之上，而这个理论是以粒子能量可以连续变化这一概念为基础的。实际上原子、分子等微观粒子的运动遵从量子力学规律。

量子力学给出，分子的平动动能是可以连续取值的，但分子的转动动能和分子内部原子的振动能量（如双原子分子的两个原子的相对振动）所可能具有的值是不连续的，称能量量子化。

[上页](#)[下页](#)[返回](#)[结束](#)

1. 振动能量的量子化

双原子分子中双原子相对振动的能量

$$\varepsilon_s = \left(n + \frac{1}{2}\right) h \nu$$

n 称振动量子数，只能取整数，即 $n=0,1,2, \dots$

$$h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \quad k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

两相邻的振动能级差 $\Delta \varepsilon_s = h \nu$

对CO分子， $\nu = 6.5 \times 10^{13} \text{ Hz}$

$$\Delta \varepsilon_s = h \nu = 4.3 \times 10^{-20} \text{ J}$$

由分子的平均平动动能和这一能量差相等得出的振动能量特征温度为

[上页](#)[下页](#)[返回](#)[结束](#)

$$T_s = \frac{\Delta \varepsilon_s}{k} = \frac{4.3 \times 10^{-20}}{1.38 \times 10^{-23}} = 3.12 \times 10^3 (K)$$

CO气体温度低于此温度时，在分子碰撞中，分子的平均动能不可能转化为振动的能量，而分子也就保持其振动状态不变。其振动自由度也就没有了。

2. 转动能量的量子化

对双原子分子，以I表示两原子绕共同的质心转动的转动惯量。量子力学给出

$$\varepsilon_r = \frac{h^2}{8\pi I} (l+1)l$$

l ——转动量子数， $l = 0, 1, 2, \dots$

[上页](#)[下页](#)[返回](#)[结束](#)

对CO $\Delta\varepsilon_r = 3.8 \times 10^{-23} (J)$

当分子发生碰撞时，平动动能转化为转动动能时，分子的平动动能至少应等于这一数值，才能为分子所吸收而改变其转动状态；小于此值，分子的转动状态不会改变。分子平均平动动能为（数量积） $\bar{\varepsilon}_r \approx kT$

使分子转动状态改变要求至少 $\bar{\varepsilon}_r \approx \Delta\varepsilon_r$

由此给出CO气体的相应转动能量特征温度为

$$T_r = \frac{\Delta\varepsilon_r}{k} = \frac{3.8 \times 10^{-23}}{1.38 \times 10^{-23}} = 2.8(K)$$

当CO气体温度低于此温度时，平动能量不可能向转动能量转化，分子的转动状态不改变。

[上页](#)[下页](#)[返回](#)[结束](#)